

⑤

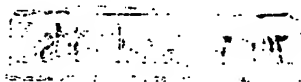
Int. Cl. 2:

C 07 F 000

C 23 C 3/0

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 55 374 A1

⑪

Offenlegungsschrift 25 55 374

⑫

Aktenzeichen: P 25 55 374.6

⑬

Anmeldetag: 9. 12. 75

⑭

Offenlegungstag: 10. 6. 76

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

9. 12. 74 Großbritannien 53120-74

12. 5. 75 Großbritannien 19837-75

⑤④

Bezeichnung:

Neue Platin- und Palladiumverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verfahren zu deren Verwendung

⑦①

Anmelder:

Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. (V.S.A.)

⑦④

Vertreter:

Sturm, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Reinhard, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Kreutz, K.-J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder:

wird später genannt werden

DT 25 55 374 A1

ORIGINAL INSPECTED

5. 76 609 824/1055

14/90

BEST AVAILABLE COPY

2555374

Anmelder:

Air Products & Chemicals Inc.
P.O.Box 538
Allentown
Pennsylvania 18105
USA

PATENTANWÄLTE

DR. ERNST STURM
DR. HORST REINHARD
DIPL.-ING. KARL-JÜRGEN KREUTZ

8000 München 40, Leopoldstraße 20/IV
Telefon: (089) 39 64 51

Draht: Isarpatent
Bank: Deutsche Bank AG München 21/14 171
Postscheck: München 97 56-809

Datum 5. Dezember 1975
Dr.R./ro

Neue Platin- und Palladiumverbindungen, Verfahren zu
deren Herstellung und Verfahren zu deren Verwendung.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5² dien)-platin und -palladium, einige neue Klassen von Platin- und Palladium-Verbindungen, die einfach hergestellt und in der homogenen Katalyse verwendet werden können und neue Verfahren zur Herstellung einiger bekannter Platin- und Palladium-Verbindungen aus den erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Erfindung betrifft weiterhin neue Verfahren zum Niederschlagen eines dünnen Films von metallischem Platin oder Palladium auf einem Substrat, wobei Katalysatoren gebildet werden, die in der heterogenen Katalyse verwendet werden können.

Die Erfindung betrifft zunächst ein neues Verfahren zur Herstellung von Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-platin oder -palladium, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Reduktions-

-2-

609824/1055

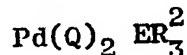
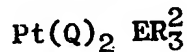
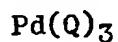
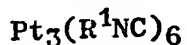
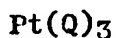
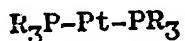
GR. 1. 1. 1976

mittel mit $[\text{PtCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ bzw. $[\text{PdCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ und überschüssigem Cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien in Gegenwart eines kein aktives Wasserstoffatom enthaltenden Lösungsmittels umgesetzt wird.

Ein vorzugsweises Reduktionsmittel ist das Lithiumderivat des Cyclo-octa-1,3,5,7-tetraens ($\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$), wobei Diäthyläther das bevorzugte Lösungsmittel ist. Weitere erfindungsgemäß verwendbare Reduktionsmittel sind Alkalimetallnaphthalide, Lithiummetall in Pyridin als Lösungsmittel und $\text{NaH}_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONe})_2$.

Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-platin und -palladium sind hervorragende Ausgangsmaterialien zur Herstellung anderer Platin- und Palladiumverbindungen.

Neue Platin- und Palladiumverbindungen, die aus diesen Verbindungen erfindungsgemäß hergestellt wurden, sind durch folgende Formeln gekennzeichnet:



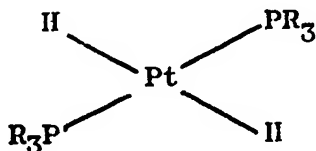
in welchen R_3P eine voluminöse, dreifach substituierte Phosphingruppe, R^1 eine Alkyl- oder Arylgruppe, Q eine Verbindung mit wenigstens einer olefinischen Doppelbindung oder

acetylenischen Dreifachbindung, E entweder P, As, Sb oder N und R^2 einen Aryl-, Alkyl- oder Alkoxyrest bedeutet.

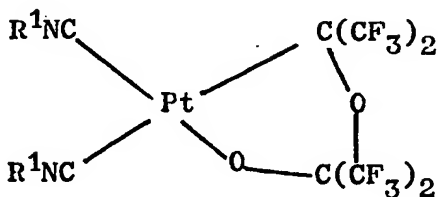
Gemischte Komplexe aus den obenerwähnten Verbindungen können ebenfalls hergestellt werden.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel $R_3P-Pt-PR_3$ und bekannte Verbindungen der Formel $R_3P-Pd-PR_3$ können durch Behandlung von $Pt(C_8H_{12})_2$ oder $Pd(C_8H_{12})_2$ mit einem geeigneten substituierten voluminösen Phosphin hergestellt werden; das Phosphin muß voluminös bzw. sperrig sein, damit nicht mehr als zwei der Moleküle eine Bindung mit dem Platinatom bilden können. Das Produkt stellt eine 14-Elektronen-2-Koordinaten-Platin (0)-Art dar.

$R_3P-Pt-PR_3$ kann z.B. mit Wasserstoff in den folgenden Platin-komplex mit der Koordinationszahl 4 umgewandelt werden.



Die Behandlung von $Pt(C_8H_{12})_2$ mit einem geeigneten Isonitril (R^1NC) in einem Lösungsmittel wie z.B. Petroläther führt zu einer neuen Verbindung mit der Formel $Pt_3(R^1NC)_6$. Diese kann in einen heterocyclischen Platinkomplex umgewandelt werden durch Reaktion mit einer elektronegativ substituierten ungesättigten Verbindung, z.B. durch Behandlung mit Hexafluoraceton $(CF_3)_2C=O$ erhält man den bekannten Komplex:



Die Cyclooctadien-Moleküle in $\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ und $\text{Pd}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ können auch durch andere äthylenisch ungesättigte Liganden oder acetylenisch ungesättigte Liganden wie z.B. Äthylen, Butadien oder Acetylen ersetzt werden, wobei sich die obenerwähnten Komplexe $\text{Pt}(\text{Q})_3$ oder $\text{Pd}(\text{Q})_3$ bilden, indem diese mit einer geeigneten ungesättigten Verbindung in einem geeigneten inerten Lösungsmittel wie z.B. Petroläther zur Reaktion gebracht werden.

Die Komplexe $\text{Pt}(\text{Q})_3$ und $\text{Pd}(\text{Q})_3$ können auch hergestellt werden durch Reaktion von $[\text{PtCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ oder $[\text{PdCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ mit einem Reduktionsmittel (z.B. $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_{12}$) und der passenden olefinischen oder äthylenischen ungesättigten Verbindung Q. Ein Beispiel für eine geeignete Verbindung ist Bicyclo(2.2.1)hepten.

Die Erfindung betrifft weiterhin neue Pt- oder Pd-Komplexe der Formeln $\text{Pd}(\text{Q})_2\text{ER}_3^2$ und $\text{Pt}(\text{Q})_2\text{ER}_3^2$, die erfindungsgemäß dadurch hergestellt werden, daß ER_3^2 in einem inerten Lösungsmittel mit $\text{Pd}(\text{Q})_3$ oder $\text{Pt}(\text{Q})_3$ umgesetzt wird.

Die Komplexe $\text{Pt}(\text{Q})_3$ und $\text{Pd}(\text{Q})_3$ werden leicht zersetzt durch Erhitzen, so daß in einfacher Weise eine Schicht von reinem Platin- oder reinem Palladiummetall auf ein Substrat aufgebracht werden kann. So zersetzt sich z.B. Trisäthylen-Platin zu reinem Platin, wobei als einziges Nebenprodukt C_2H_4 auftritt, das als

Gas entweicht und damit keine Verunreinigungen in der Platinschicht zurückbleiben. Ein einfacher Weg zur Aufbringung von Trisäthylenplatin auf ein Substrat ist die Aufbringung in Form einer Lösung; da Trisäthylenplatin leicht flüchtig ist und da sein Dampf in einer binären Mischung mit Äthylengas stabil ist, kann es auch aus Dampf niedergeschlagen werden. Eine Mischung von Äthylen und Trisäthylenplatin wird über das Substrat geleitet, bis das Substrat mit dem Trisäthylenplatin beschichtet ist. Anschließend wird es zersetzt, entweder durch leichtes Erhitzen oder durch Überleiten eines anderen Gases als Äthylen.

Erfindungsgemäß kann eine Platinschicht auch dadurch auf ein Substrat aufgebracht werden, daß das Substrat mit Cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien-platin beschichtet wird, z.B. in Form einer Lösung und daß dieses dann zersetzt wird. Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß Platin- und Palladiumschichten, die auf diese Weise aufgebracht wurden, potentiell wertvolle katalytische Eigenschaften aufweisen. Die Erfindung betrifft daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung katalytisch aktiver Schichten von Platin- oder Palladiummetall auf einem Substrat durch Beschichtung des Substrats entweder mit Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-platin oder -palladium oder mit einem Komplex der Formel $Pt(Q)_3$ oder $Pd(Q)_3$, in welchem Q eine Verbindung ist, die wenigstens eine äthylenisch oder acetylenisch ungesättigte Gruppe enthält und wobei das beschichtete Substrat zur Zersetzung des Komplexes erhitzt wird.

Die Erfindung betrifft auch einen Katalysator, der durch eine der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Die Katalysatoren können in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden. Weiterhin haben alle vorgenannten neuen Platin- und Palladiumverbindungen auch Anwendungsmöglichkeiten in der homogenen Katalyse, z.B. bei der Hydrosilation oder bei der Trimerisierung von Butadien.

Die erfindungsgemäße Herstellung von Platin- oder Palladiumoberflächen, insbesondere aus der Gasphase, ist potentiell nützlich in der Herstellung von Halbleitern und anderen elektrischen Teilen.

Weitere Merkmale, Vorteile und Aufgabenstellungen ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnungen.

Alle in der Beschreibung angegebenen kristallographischen Daten wurden durch einfache Kristall-Röntgen-Kristallographie erhalten (ausgeführt von Dr. Judith A. Howard in der University of Bristol, England).

Figur 1 zeigt die Struktur von $\text{Pt}_3(\text{Bu}^t\text{NC})_6$ (vergl. Beispiel 2).

Figur 2 zeigt schematisch die Herstellung einiger Verbindungen aus Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien)-platin.

Figur 3 zeigt die Struktur von Tetrafluor-äthylen-bis(äthylen)-platin.

Figur 4 zeigt die Struktur von Tris(bicyclo (2.2.1.) hepten)-platin.

Beispiel 1Herstellung von Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien)-platin.

Eine Probe der Verbindung $[\text{PtCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (3,7 g, 10 mmol) wurde fein gepulvert und in frisch destilliertem Cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien (15 cm^3) suspendiert. Die Mischung wurde entgast und auf -40°C gekühlt. Eine Lösung des Lithiumderivats von Cyclooctatetraen ($\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$) (10 mmol) in Diäthyläther wurde während 5 Minuten zugegeben. Der erhaltene Brei wurde während 1 Stunde auf -10°C erwärmt und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen. Die Extraktion des Rückstandes mit trockenem Toluol (5 x 60 cm^3 Portionen) bei 0°C ergab eine braune Lösung, die durch eine kurze Aluminiumoxid-Säule (12 cm) filtriert wurde. Das Volumen des Lösungsmittels wurde im Vakuum auf ca. 20 cm^3 eingengt und die Mutterlauge von dem erhaltenen weißen kristallinen Produkt Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien)-platin dekantiert. Die Ausbeute betrug 50 %.

Das $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ wurde hergestellt durch Suspendieren von Lithiumblättchen (1 g) in trockenem Diäthyläther (80 cm^3) und Zugabe von Cyclo-octa-tetraen (3 cm^3). Die Mischung wurde 16 Stunden lang gerührt. Die erhaltene Lösung wurde standardisiert durch Hydrolyse eines bekannten Volumens und Titration mit standardisierter wässriger Salzsäure. ^1H n.m.r. Spektrometrie an $\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ zeigte Resonanzen (C_6H_6) bei 5,80 ($J_{\text{Hpt}}^{55\text{H}_2}$) und 7,81.

Beispiel 2Herstellung von $\text{Pt}_3(\text{Bu}^t\text{NC})_6$

$\text{Pt}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$ wurde mit einem Überschuß von Bu^tNC in Petrol-äther behandelt. Man erhielt orangerote Kristalle von $[\text{Pt}_3(\text{Bu}^t\text{NC})_6]$ (Infrarotbanden (Nujol) traten auf bei 2150 vs, 2095 sh, 1730 sh und 1710 vs cm^{-1}). Analoge Komplexe wurden in analoger Weise hergestellt, bei welchen die tertiären Butyl-Gruppen durch Methyl- und Cyclohexyl-Gruppen ersetzt sind. Die Struktur von $[\text{Pt}_3(\text{Bu}^t\text{NC})_6]$ wurde bestimmt durch einfache Kristall-Röntgenstrahl-Kristallographie.

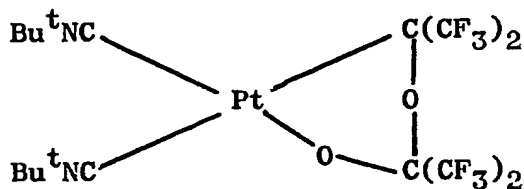
Kristalldaten: Monoklinisch, $\text{P}2_1/\text{n}$, $Z = 4$ in einer Einheitszelle der Dimensionen $a = 18,213(7)$, $b = 11,811(7)$, $c = 21,966(6)$ Å; $\beta = 110,21(3)^\circ$; $R = 0,061$ für 3680 Reflektionen.

Die Molekular-Struktur zeigt Figur 1, in welcher die H-Atome der tertiären Butyl-Gruppen aus Übersichtsgründen weggelassen wurden. Der Komplex kristallisiert unter Einschluß von vier Molekülen Toluol pro Einheitszelle (diese wurden aus Übersichtlichkeitsgründen ebenfalls weggelassen).

Die Struktur besteht in einem annähernd gleichseitigen Dreieck (Pt-Pt-Abstand = 2.632 Å) mit drei überbrückten und drei terminalen Tertiär-butylnitril-liganden. Die terminalen Gruppen bilden eine fast geradlinige Pt-C₁-N-C₂-Kette (C₁ 176°, N 170°), während die überbrückten Gruppen eine beträchtliche Abwinkelung (CNC 143°) zeigen. Die Brücken-Kohlenstoffatome liegen fast in der Ebene des Pt_3 -Dreiecks, wobei jedes

symmetrisch zu den beiden Platinatomen angeordnet ist (Pt-C-Brückenabstand 2,10 (3) Å, Pt-C-Pt 77°). Der Stickstoff und die peripheren Kohlenstoffatome der Isonitril-Gruppen zeigen eine größere Abweichung von der Ebene. Die triangulare Pt-Pt-Entfernung im $[\text{Pt}_3(\text{Bu}^t\text{NC})_6]$ läßt sich gut mit dem Durchschnittswert von 2,65 Å vergleichen, der in phosphin-substituierten Komplexen $[\text{Pt}_3\text{L}_3(\mu_2\text{-CO})_3]$ (L = Phosphin) gefunden wird.

Die erfindungsgemäße Bildung von stabilen Pt_3 -Verbindungen steht im Gegensatz zu der instabilen Natur der verwandten Palladium-Verbindungen $\text{Pd}(\text{Bu}^t\text{NC})_2$. Der Cluster der drei Pt-Atome in diesem Komplex bildet in gewissem Sinne eine Platinoberfläche, die wertvolle katalytische Eigenschaften des Komplexes erwarten läßt. Interessant ist allerdings, daß die Pt_3 -Anordnung in oxidativen Additionsreaktionen leicht aufgebrochen wird, z.B. bei der Behandlung mit Hexafluoraceton, die zu folgender Verbindung führt:



Beispiel 3

Herstellung von $\text{Pt}(\text{Q})_3$ - und $\text{Pd}(\text{Q})_3$ -Verbindungen, insbesondere
Trisäthylen-platin, Trisäthylen-palladium, Tetrafluoräthylen-
bisäthylen-platin, Tris(bicyclo(2.2.1) hepten) platin- und
-palladium.

Äthylen (bei 1 Atmosphäre und 18°C) ersetzt das Cyclo-octa-1,5-dien im $\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ in Petrolätherlösung, wobei Trisäthylen-platin als weißer kristalliner Feststoff beim Kühlen erhalten wird. Dieser ist instabil in Lösung, außer unter Äthylen-atmosphäre. Die Herstellung der entsprechenden Palladiumverbindung ist analog möglich, es ist jedoch darauf zu achten, daß die Reaktionsremperatur nicht über -20°C ansteigt. ^1H n.m.r. Spektroskopie der Platinverbindung (C_6H_6 , 30°C) zeigt Resonanz bei 6.83 ($J_{\text{PtH}} 57.0 \text{ Hz}$); ^{195}Pt Resonanz (INDOR) + 1609 p.p.m. (w.r.t. 21,4 MHz) zeigt die zentralen 9 Linien mit der richtigen relativen Intensität des erwarteten 13-Linien-Multiplets. Im Gegensatz dazu ist der kürzlich beschriebene Komplex $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ anscheinend weniger stabil als die analoge Platinverbindung und zeigt ein ^1H n.m.r. Signal (-30°C) bei 6,89, das in Gegenwart von C_2H_4 feldabwärts verschoben wird.

Es ist wahrscheinlicher, daß Trisäthylen-platin die in Figur 2 wiedergegebene trigonal-planare Struktur besitzt, als eine Struktur, in welcher die C:C-Doppelbindungen senkrecht zur Koordinationsebene angeordnet sind. Diese Annahme basiert auf der Struktur, die durch Röntgenstrahl-Kristallographie für

Tris-[bicyclo(2.2.1)hepten]-nickel erhalten wurde, was durch theoretische Studien an den Komplexen $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ ($n = 2, 3$ oder 4) erhärtet wurde.

Da die strukturellen Studien an der Verbindung $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ einige Schwierigkeiten bereiteten, wurde eine Äthylen-Gruppe ersetzt durch Tetrafluoräthylen in Petrolätherlösung, wobei die stabilere Verbindung Tetrafluoräthylen-bis (äthylen)platin mit folgenden Daten erhalten wurde: ^1H n.m.r. ($\text{CF}_3\text{F}_6\text{H}_5$, -25°) Resonanz bei 6.60 (s mit ^{195}Pt Satellite, $J_{\text{PtH}}45$ Hz), ^{19}F Resonanz $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Toluol}$ -30° ; rel. CCl_3F) bei 123.6 p.p.m. (s mit ^{195}Pt Satellite, $J_{\text{PtF}}248$ Hz.), ^{13}C n.m.r. Resonanz $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Toluol}$; rel. Me_4Si) bei -65.9 p.p.m. ($^{13}\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ^1H entkoppelt, $J_{\text{PtC}}284$ Hz) und -100.8 p.p.m. ($^{13}\text{CF}_2=\text{CF}_2$, ^{19}F entkoppelt, $J_{\text{PtC}}470$ Hz); bei -80°C war das ^{13}C Spektrum unverändert.

Kristalldaten: Monoklinisch, $A2/a$, $Z = 4$ in einer Einheitszelle der Dimensionen $a = 8.884(4)$, $b = 7.552(2)$, $c = 12.934(6)$ Å; $\beta = 109.51(3)^\circ$; $R = 0.085$ für 765 Reflektionen (Syntex P21 Vier-Kreis-Diffractometer).

Die drei olefinischen Doppelbindungen (siehe Figur 3) liegen in der Koordinationsebene des Platinatoms mit Pt-C-Abständen für Pt-C(F)_2 und $\text{Pt-C(H}_2\text{)}$ bei $1.97(3)$ Å bzw. bei $2.25(3)$ Å. Obwohl beim derzeitigen Stand der Meßgenauigkeit innerhalb von 2 e.s.d.'s liegend, zeigen die C=C-Bindungslängen die Variationen in den Pt-C-Abständen, die $1.44(4)$ Å im koordinierten C_2F_4 und $1.36(4)$ im C_2H_4 betragen.

Um die molekulare Geometrie der Verbindungen $\text{Pt}(\text{Q})_3$ und $\text{Pd}(\text{Q})_3$ zu bestätigen, wurde Tris(bicyclo (2.2.1.)hepten)-platin (weiße Kristalle vom Schmelzpunkt $144-145^\circ \text{C}$ zers., ^1H n.m.r. Resonanzen (C_6D_6) bei 6.64 (s mit ^{195}Pt Satelliten, $\text{CH}=\text{CH}$, $J_{\text{PtH}} 64 \text{ Hz.}$), 7.04 (s, CH), 8.44 (Komplex m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) und 9.76 (AB System, Brücke CH_2 ; ^{13}C n.m.r. Resonanzen (C_6D_6) bei -28.6 p.p.m. (H-C , $J_{\text{PtC}} 44 \text{ Hz.}$), -39.5 (Brücke CH_2 , $J_{\text{PtC}} 49 \text{ Hz.}$) 042.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $J_{\text{PtC}} 14 \text{ Hz.}$) und -68.0 ($\text{CH}=\text{CH}$, $J_{\text{PtC}} 189 \text{ Hz.}$) synthetisiert durch Behandlung von Bis(cyclo-octa-1,5-dien)-platin mit Bicyclo (2.2.1.)hepten oder direkter durch Reaktion von $(\text{PtCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}))$ mit $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ in Diäthyläther in Gegenwart von überschüssigem Bicyclo (2.2.1.)hepten.

In der molekularen Struktur (siehe Figur 4) (Kristalldaten: orthorhombisch $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$, $Z = 4$ in einer Elementarzelle der Dimensionen $a = 5.720(1)$, $b = 10.740(4)$, $c = 28.771(12) \text{ \AA}$; $R = 0,106$ für 1695 Reflektionen) liegen die Doppelbindungen der drei Bicyclo(2.2.1.)hepten-liganden in der Koordinationsebene des Platinatoms, wobei der Pt-C-Abstand $2.22(3) \text{ \AA}$ beträgt. Die maximale Abweichung von dieser Ebene beträgt 0.06 \AA . Die Brückenkopf-Kohlenstoffatome C(7) und C(21) liegen 2.3 \AA seitwärts dieser Ebene und das dritte Brückenkopf-C-Atom C(14) liegt 2.3 \AA entfernt auf der gegenüberliegenden Seite, wobei alle annähernd 3.2 \AA vom Platinatom entfernt liegen. Die C=C-Bindungen haben eine Durchschnittsbindungslänge von $1.38(4) \text{ \AA}$, welche im wesentlichen derjenigen für koordiniertes Äthylen entspricht. Die verbleibenden C-C-Bindungslängen in den koordinierten Bicyclo(2.2.1.)hepten-liganden entsprechen

derjenigen einfacher Kohlenstoffatome. Der durchschnittliche Dihedralwinkel an der Biegung der C₇-Ringe, d.h. zwischen den Ebenen C(1)C(2)C(3)C(6) und C(3)C(6)C(5)C(4) etc. beträgt 105°.

Eine feingepulverte Probe (1.14 g, 4 mmol) von [PdCl₂(1,5-C₈H₁₂)₂] in trockenem Diäthyläther wurde mit überschüssigem Bicyclo(2.2.1)hepten behandelt. Die Mischung wurde entgast und auf -40° C gekühlt und eine Lösung von Li₂C₉H₈ (4 mmol) in Diäthyläther während 5 Minuten zugegeben. Der erhaltene Brei wurde auf ca. -10° C erwärmt und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Die Extraktion des Rückstands mit trockenem Petroleum (10° C) ergab eine helle Lösung, aus welcher weiße Nadeln von Tris(bicyclo(2.2.1)hepten)palladium in einer Ausbeute von 60 % beim Kühlen auf -20° C erhalten wurden. In Lösung zersetzt sich dieses zu Palladiummetall, es sei denn, daß ein Überschuß an Liganden vorhanden ist. Die Kristalle der Verbindung weisen die gleiche Morphologie wie die analogen Platin-Verbindungen auf; Röntgenstrahlphotographien zeigen, daß sie nicht nur isomorph, sondern auch isostrukturel sind. Die Zellkonstanten sind fast identisch und die Raumgruppe ist ebenfalls P2₁2₁2₁ mit vier Molekülen pro Elementarzelle (a = 5.705(1), b = 10.784(5) und c = 28.770(15)Å).

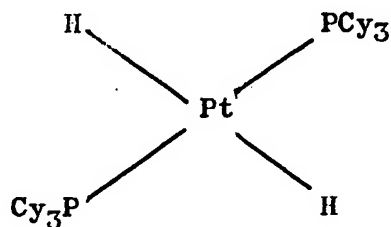
Es ergibt sich also, daß in beiden 3-koordinierten Verbindungen Eterfluoräthylen-bis(äthylen)-platin und Tris(bicyclo (2.2.1) hepten)-platin, wo Pt(0) durch olefinische Liganden unter verschiedenen sterischen und elektronischen Bedingungen stabilisiert ist, und auch im Falle des Pd(0) Komplexes Tris(bicyclo

(2.2.1)hepten)-palladium eine trigonale planare Struktur bevorzugt ist.

Beispiel 4

Herstellung von $\text{CyP}_3\text{-Pt-PCy}_3$

Die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ mit Tri-cyclohexylphosphin ergab eine 14-Elektronen-2-koordinierte-platin (0)-Verbindung $\text{CyP}_3\text{-Pt-PCy}_3$, was im Hinblick auf die jüngsten Untersuchungen interessant ist, die die strukturelle Identität der analogen Palladiumverbindungen gezeigt haben. Dieser Komplex, der sich in Toluol zu einer orange-gelben Lösung löst, reagiert (beim Kochen) mit molekularem Wasserstoff zu folgendem stabilen Dihydrid



i.r. (Nujol) 1710 cm^{-1} , ^1H n.m.r. Resonanz (C_6H_6) bei 13.10 (t mit ^{195}Pt Satelliten, J_{HPt} 2872 Hz), formuliert als trans-Isomeres.

Die vorstehend beschriebenen Reaktionen sind schematisch in Figur 2 dargestellt.

Beispiel 5Herstellung von Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien)-palladium

Eine Probe der Verbindung $[\text{PdCl}_2(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (2.85 g 10 mmol) wurde fein gepulvert und in frisch destilliertem Cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien (15 cm^3) suspendiert. Die Mischung wurde entgast und auf -40°C gekühlt; dann wurde eine Lösung des Lithiumderivats von Cyclooctatetraen ($\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$) (10 mmol) in Diäthyläther während 5 Minuten bei -30°C zugegeben. Dann wurde durch eine kurze Säule (3 cm) mit Aluminiumoxid bei -30°C unter Äthylenatmosphäre filtriert. Das Filtrat wurde in einem auf -40°C gekühlten Rohr gesammelt. Die sorgfältige Entfernung des Äthylens bei vermindertem Druck führte zu einem Niederschlag von weißem Material, welches nach Dekantieren der Mutterlauge mit Diäthyläther oder Butan bei -30°C gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde, wobei sich reines Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien)-palladium in einer Ausbeute von 60 % ergab.

Die Behandlung des Produkts mit Bicyclo (2.2.1)-hepten ergab Tris(bicyclo(2.2.1) hepten)palladium. Äthylen (1 Atmosphäre, -30°) ersetzt Cyclo-octa-1,5-dien aus Bis(cyclo-octa-1,5-dien)-palladium, was auch beim analogen $\text{Pt}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$ beobachtet wurde, wobei sich ein hochreaktiver weißer kristalliner Komplex mit einer ^1H n.m.r. Resonanz (d^8 -Toluol, -60°C bei $\tau 6.62(\text{s})$) ergab. Dieser Komplex ist wahrscheinlich Tris(äthylen)palladium, obwohl auch eine Formulierung als $(\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4)$ nicht ausgeschlossen werden kann.

Beispiel 6Herstellung von Tricyclohexylphosphin-bis(äthylen)-palladium und -platin und Trimethylphosphin-bisäthylenplatin

Zugabe von Tricyclohexylphosphin zu der in Beispiel 5 hergestellten weißen kristallinen Verbindung ergab Tricyclohexylphosphin-bis(äthylen)palladium ^1H n.m.r. Resonanz (d^8 -Toluol, -35°) bei 6.79 (s, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

Eine Lösung des weißen kristallinen Komplexes (2 mmol), hergestellt in situ aus $\text{Pd}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$ und Äthylen in Petroläther (40 cm^3) bei -30°C wurde einer Lösung von Tricyclohexylphosphin (2 mmol) in Petroläther (10 cm^3) zugegeben. Die Lösung wurde durch Aluminiumoxid in ein auf -78°C gekühltes Rohr filtriert, wobei sich weiße Kristalle des Produkts Tricyclohexylbis(äthylen)palladium abschieden, welche in einem Äthylenstrom bei 0°C getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 70 %.

In ähnlicher Weise wurden aus Trisäthylenplatin und einem molaren Äquivalent von Tricyclohexylphosphin bzw. Trimethylphosphin die kristallinen Komplexe Tricyclohexylphosphinbis(äthylen)platin [^1H n.m.r. Resonanzen (C_6H_6 , 35°) bei 7.22 (s mit ^{195}Pt Satelliten, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $J_{\text{PtH}} 58\text{ Hz.}$) und 8.42 (br.m)] und Trimethylphosphinbis(äthylen)platin [^1H n.m.r. Resonanzen (C_6H_6 , 35°) bei 7.32 (s mit ^{195}Pt Satelliten, $\text{CH}_6=\text{CH}_6$, $J_{\text{PtH}} 57\text{ Hz.}$) und 8.78 (d mit ^{195}Pt Satelliten, PMe_3 , $J_{\text{PH}} 8.5\text{ Hz.}$, $J_{\text{PtH}} 21.5\text{ Hz.}$) ^{13}C n.m.r. Resonanzen (d^8 -Toluol) (nur C_2H_4 Resonanzen, $+30^\circ$) -36.7 p.p.m. (s mit ^{195}Pt Satelliten, $J_{\text{PtC}} 152\text{ Hz.}$) hergestellt; bei -40° wurden zwei Resonanzen bei

- 37.6 p.p.m. (d mit ^{195}Pt Satelliten, $J_{\text{PC}} 15.0 \text{ Hz.}$, $J_{\text{PtC}} 158 \text{ Hz.}$)
und -38.6 p.p.m. (d mit ^{195}Pt Satelliten, $J_{\text{PC}} 6.0 \text{ Hz.}$,
 $J_{\text{PtC}} 137 \text{ Hz.}$) beobachtet.

Die Messungen zeigen, daß bei Raumtemperatur Trimethylphosphinbisäthylen-platin ein fluxionales Molekül ist (wie es wahrscheinlich auch die beider Tricyclohexylphosphin-Komplexe sind), wobei wahrscheinlich das koordinierte Äthylen um eine Achse durch das Metall und die senkrechte C-C-Bindung rotiert. Das Tieftemperatur- ^{13}C -Spektrum des Trimethylphosphinbis-äthylen-platin zeigt, daß die "ausgefrorene Struktur" (Frozen out structure) wiederum eine trigonale planare Anordnung ist. Es ist interessant, daß die Aktivierungsenergie für die Äthylen-Rotation in diesem Komplex deutlich höher ist als im Tetrafluoräthylenbis(äthylen)platin.

PATENTANWÄLTE

DR. ERNST STURM

DR. HORST REINHARD

DIPL.-ING. KARL-JÜRGEN KREUTZ

18.

Anmelder:

Air Products & Chemicals Inc.
P.O.Box 538
Allentown
Pennsylvania 18105
USA

8000 München 40, Leopoldstraße 20/IV

Telefon: (089) 39 64 51

Draht: Isarpatent

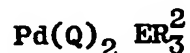
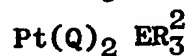
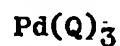
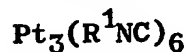
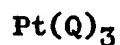
Bank: Deutsche Bank AG München 21/14 171

Postscheck: München 97 56-809

Datum 5. Dezember 1975
Dr.R./ro

Patentansprüche

1. Neue Platin- und Palladiumverbindungen der allgemeinen
Formel



in welchen R_3P eine voluminöse, dreifach substituierte
Phosphingruppe, R^1 eine Alkyl- oder Arylgruppe, Q eine
Verbindung mit wenigstens einer olefinischen Doppelbindung
oder acetylenischen Dreifachbindung, E entweder P, As, Sb
oder N und R^2 einen Aryl-, Alkyl- oder Alkoxylrest bedeutet.

-2-

609824/1055

ORIGINAL INSPECTED

. 119.

2. Verfahren zur Herstellung der Platin- und Palladiumverbindungen nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Ausgangsverbindungen zunächst Bis (cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-platin oder -palladium durch Umsetzung eines Reduktionsmittels mit $[\text{PtCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ bzw. $[\text{PdCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ und überschüssigem Cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien in Gegenwart eines kein aktives Wasserstoffatom enthaltenden Lösungsmittels hergestellt und diese in der Weise weiter umgesetzt werden, daß

- a) zur Herstellung von $\text{R}_3\text{P-Pt-PR}_3$ Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-platin mit dem dreifachsubstituierten Phosphin umgesetzt wird,
- b) zur Herstellung von Pt(Q)_3 oder Pd(Q)_3 Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-platin bzw. -palladium entweder mit der ungesättigten Verbindung Q in einem inerten Lösungsmittel oder $[(\text{PtCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12}))]$ bzw. $[\text{PdCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ mit einem Reduktionsmittel und der Verbindung Q umgesetzt werden,
- c) zur Herstellung von $\text{Pt}_3(\text{R}^1\text{NC})_6$ Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-platin mit dem Isonitril R^1NC in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt wird und
- d) zur Herstellung von $\text{Pt(Q)}_2\text{ER}_3^2$ oder $\text{Pd(Q)}_2\text{ER}_3^2$ die gemäß b) erhaltenen Verbindungen Pt(Q)_3 oder Pd(Q)_3 mit einer Verbindung ER_3^2 in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt werden.

609824/1055

GOSTOSEN JAWOONO

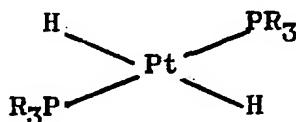
c 20%

3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Reduktionsmittel das Lithiumderivat des Cyclo-octa-1,3,5,7-tetraens ($\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$) verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Lösungsmittel ohne aktives Wasserstoffatom Diäthyläther verwendet wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Bis(cis,cis-cyclo-octa,1,5 dien)-platin nach einem der Ansprüche 2 - 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß 10 mmol $[\text{PtCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ fein gepulvert und in 15 cm³ frisch destilliertem Cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien suspendiert werden, die erhaltene Mischung entgast, auf -40° C gekühlt und eine Lösung von $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ (10 mmol) in Diäthyläther zugegeben, der erhaltene Brei auf -10° C erwärmt, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen, der Rückstand mit Toluol bei 0° C extrahiert, die erhaltene Lösung durch eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert, eingeengt und das Endprodukt abgetrennt wird.
6. Verfahren zur Herstellung von Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-palladium nach einem der Ansprüche 2 - 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß 10 mmol $[\text{PdCl}_2(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})]$ fein gepulvert und in 15 cm³

21.

frisch destilliertem Cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien suspendiert werden, die erhaltene Mischung entgast, auf -40°C gekühlt und in eine Lösung von $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8$ (10 mmol) in Diäthyläther bei -30°C zugegeben, die erhaltene Mischung bei -30°C unter Äthylenatmosphäre durch eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert, das Filtrat in einem auf -40°C gekühlten Rohr gesammelt, das Äthylen vorsichtig bei vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Endprodukt abgetrennt und mit Diäthyläther oder Butan gewaschen wird.

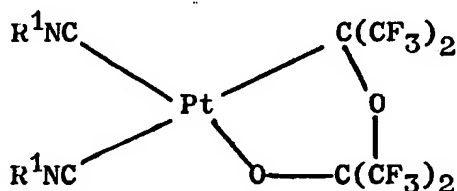
7. Verfahren zur Herstellung von



unter Verwendung von $\text{R}_3\text{P-Pt-PR}_3$ nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß $\text{R}_3\text{P-Pt-PR}_3$ reduziert wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines heterocyclischen Platin-
komplexes unter Verwendung von $\text{Pt}_3(\text{R}^1\text{NC})_6$ nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß $\text{Pt}_3(\text{R}^1\text{NC})_6$ mit einer elektronegativ substituierten un-
gesättigten Verbindung umgesetzt wird.

9. Verfahren zur Herstellung der Verbindung



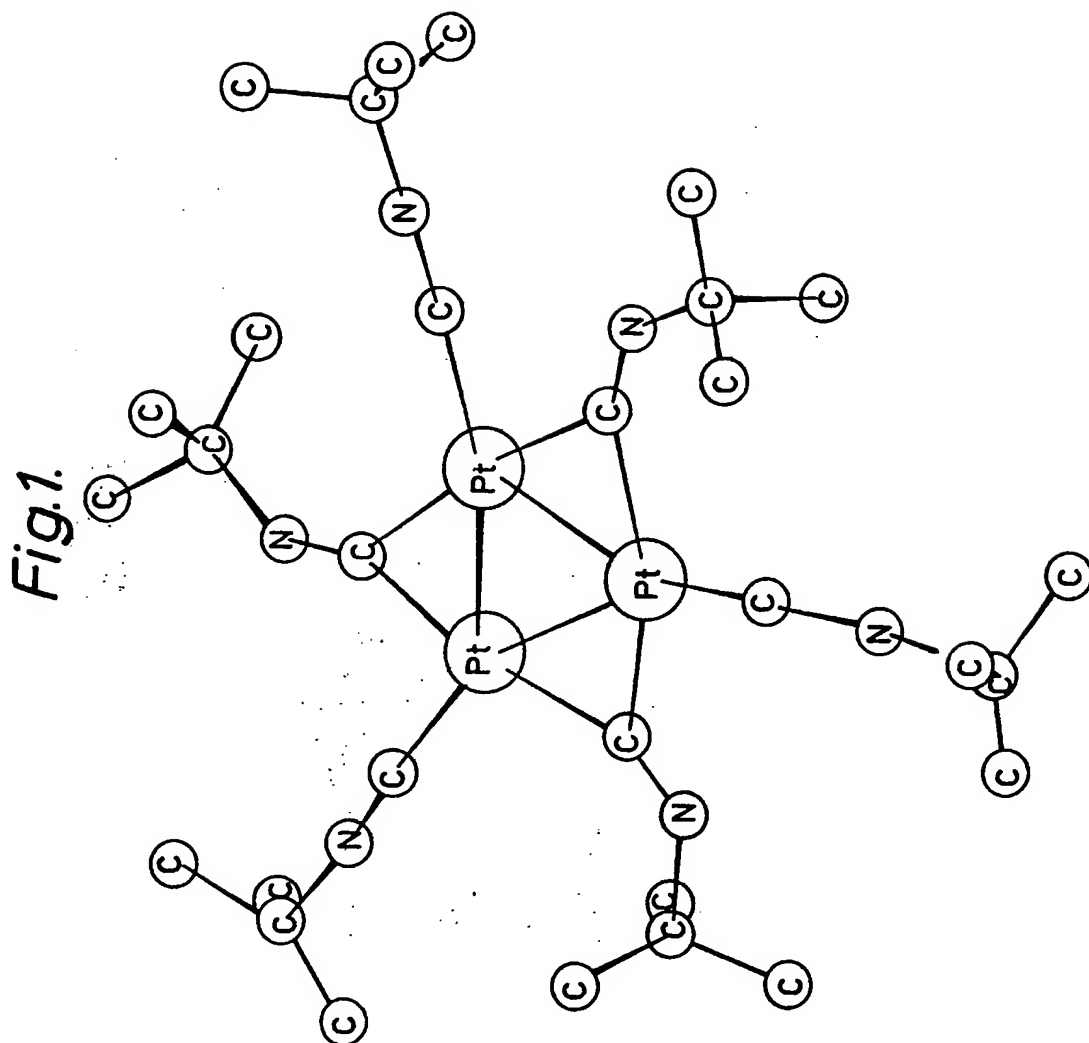
nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

daß $\text{Pt}_3(\text{R}^1\text{NC})_6$ mit Hexafluoraceton $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$ umgesetzt wird.

10. Verwendung von $\text{Pt}(\text{Q})_3$ oder $\text{Pd}(\text{Q})_3$ nach Anspruch 1 zum Niederschlagen von metallischem Platin bzw. Palladium auf einem Substrat durch Beschichten des Substrats mit $\text{Pt}(\text{Q})_3$ bzw. $\text{Pd}(\text{Q})_3$ und Erhitzen des Substrats.
11. Verwendung von Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5 dien)-platin oder -palladium nach den Ansprüchen 2, 5 oder 6 zum Niederschlagen von metallischem Platin bzw. Palladium auf einem Substrat durch Beschichten des Substrats mit Bis(cis,cis-cyclo-octa-1,5dien)-platin bzw. -palladium und Erhitzen des Substrats.

23
Leerseite



609824/1055

C07F 15-00 AT:09.12.1975 OT:10.06.1976

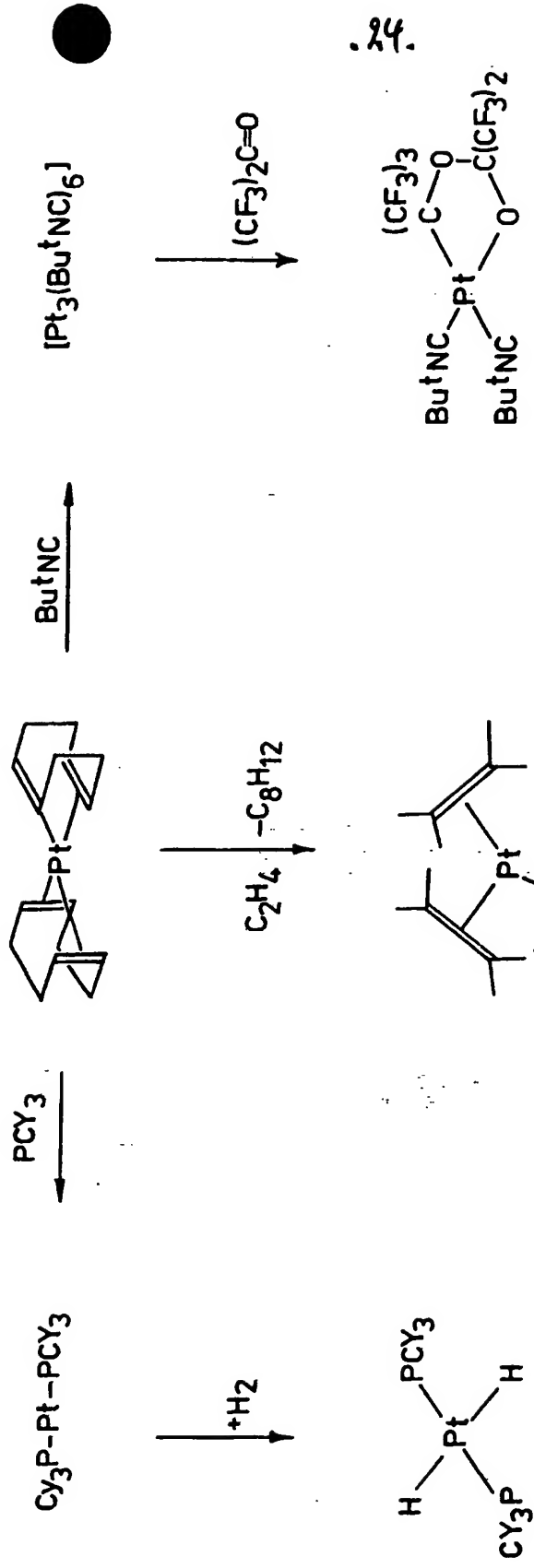


Fig.2.

24.

2555374

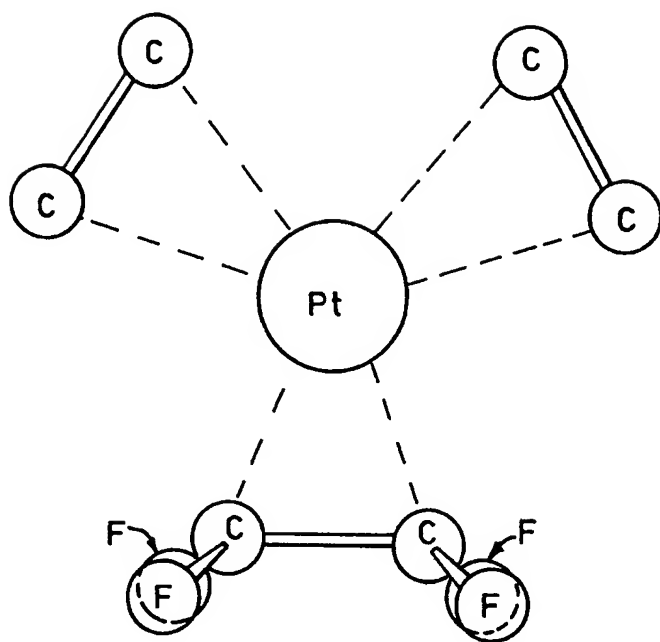


Fig.3.

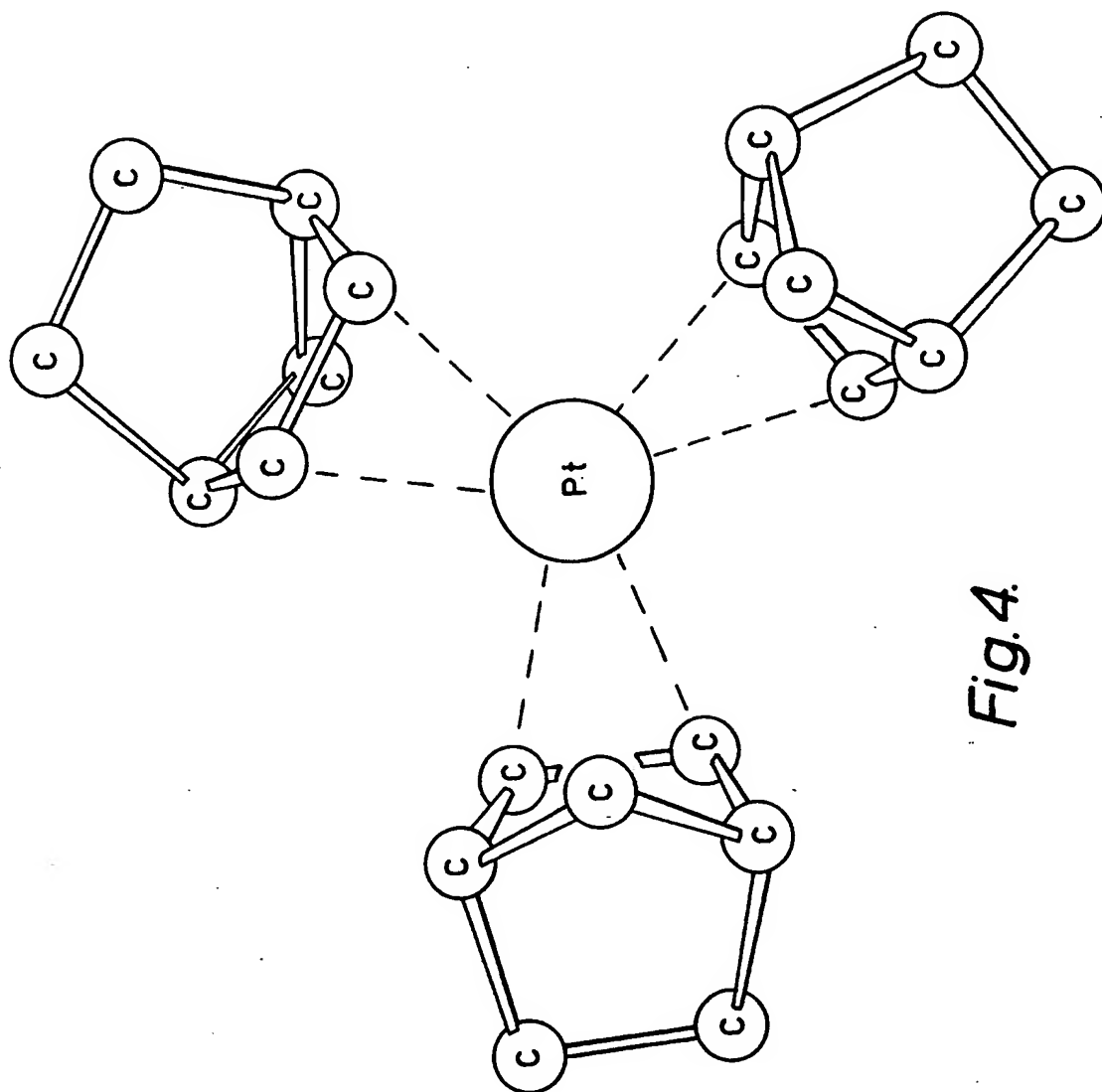


Fig.4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.